

초경합금상에 합성된 다이아몬드 박막의 부착력 특성

Adhesion Characteristics of Diamond Thin Film on WC-Co Substrate

이상희*, 박상현**, 이덕출***

(Sanghee Lee, Sang-Hyun Park, Duck-Chool Lee)

Abstract

Diamond thin films were synthesized on WC-Co substrate by RF PACVD (radio frequency plasma-assisted chemical vapor deposition) technique with $H_2-CH_4-O_2$ gas mixture. WC-Co substrate was pre-treated in HNO_3 solution, scratched with $3\mu m$ diamond paste and exposed in the O_2 plasma before deposition. The diamond thin film prepared at 11% oxygen concentration showed the best quality of good adhesion and wear resistance at various oxygen concentration with the fixed 5% CH_4 concentration.

Key Words : diamond thin film, WC-Co, wear resistance, adhesion test

1. 서론

다이아몬드는 우수한 성질로 인하여 여러 분야에서 각광을 받고있는 물질로서 높은 경도를 이용하여 공구에 응용하기 위해 활발히 연구 중에 있다. 현재 사용되고 있는 다이아몬드가 코팅된 절삭공구는 천연 다이아몬드 또는 고온 고압법으로 합성된 다이아몬드 입자를 약간의 코발트와 결합시켜 다이아몬드 판을 만들고, 이것을 초경합금 디스크상에 놓은 후 고온고압공정으로 압축 소결하여 제작한다[1]. 그러나, 이러한 방법으로 제작된 절삭공구는 함유된 코발트의 영향으로 인하여 파쇄면의 거칠기가 CVD 다이아몬드보다 매우 크고, 코발트가 약 $700^\circ C$ 이상의 온도에서 다이아몬드를 흑연으로 변화시키는 촉매역

할을 하기 때문에 절삭시 극부적인 고온으로 인하여 내마모 특성의 급격한 저하를 초래한다[2]. 반면 CVD 다이아몬드 박막은 입자 크기를 조절할 수 있고, 작은 입자나 큰 입자가 서로 비슷한 내마모 특성을 보이는 장점이 있다. 그러나, 초경합금 기판에 합성된 다이아몬드 박막은 부착력이 낮으며, 이를 개선하기 위해 전처리나 표층의 코발트 제거, 기판 재질의 검토에 관한 연구가 행해지고 있는 실정이다 [3-5].

따라서, 본 연구에서는 RF PACVD법을 이용하여 $H_2-CH_4-O_2$ 계로부터 여러 방법의 전처리 과정을 거친 후 초경합금상에 다이아몬드 박막을 합성하고, 합성된 막과 기판과의 부착력 특성을 조사하였다.

* : 한국생산기술연구원 플라즈마응용사업단
(충남 천안시 입장면 홍천리 35-3)
Fax : 041-589-8540
E-mail : sanglee@kitech.re.kr

** : 경남대학교 전기공학과

*** : 인하대학교 전기공학과

2001년 1월 5일 접수, 2001년 2월 21일 1차심사완료

2001년 5월 21일 2차심사완료, 2001년 6월 26일 3차

심사완료

2. 실험

다이아몬드 박막의 합성을 위한 전원으로는 13.56MHz RF 전원공급장치를 사용하였고, 가스로는 수소, 메탄, 산소를 사용하였으며, 반응관에 유입되는 가스의 유량은 가스 유량 조절계(MFC)를 사용하여 조절하였다. 기판의 가열은 별도의 가열장비 없이 플라즈마에 의해서만 가열되었다[6].

기관으로는 시중에 판매되고 있는 초경기관(WC-Co, 한국 야금 K10 H1)을 사용하였다. 먼저 기관 표면에 함유된 코발트 성분을 제거하기 위해 질산용액에서 20분간 처리하고 초음파 세척기를 이용하여 에탄올 용액 및 아세톤 용액에서 각각 10분간 세척하였다. 세척 처리 후 초경합금을 3 μ m 다이아몬드 페이스트로 10분간 연마하여 표면에 미세한 흠집을 내고 잔여 이물질 제거를 위해 위와 같은 초음파 처리과정을 반복하였다. 또한, 기관 표면의 탄소성분을 제거하기 위하여 산소 플라즈마로 10분간 탈탄 처리를 한 후 박막을 합성하였다.

합성된 다이아몬드 박막은 SEM, XRD, 라만 분광기(Raman Spectroscopy), 록크웰 시험기(Rockwell tester) 및 내마모 시험기로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 다이아몬드 박막의 합성

방전전력 600W, 반응압력 20torr, 수소유량을 50sccm, 메탄농도 5%로 고정시키고, 수소에 대한 산소의 농도를 변화시키면서 합성한 박막들에 대한 주사전자 현미경의 관찰결과를 그림 1에 나타내었다. 박막 합성시 기관의 온도는 약 750 $^{\circ}$ C 이었으며, 박막의 합성은 70시간 동안 행하였다.

산소농도 7%와 9%의 시료에서는 구형의 입자 형성되었으며, 10%와 11%의 시료에서는 에칭작용의 증가로 인하여 입자의 표면이 7%와 9%의 시료보다 더 울퉁불퉁한 것이 관찰되었다. 산소농도 12%의 시료에서는 울퉁불퉁한 표면도 에칭이 되어 다시 매끄러운 표면이 나타난 것으로 생각된다.

그림 2에 위의 시료들에 대한 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. 모든 시료에서 3개의 다이아몬드 피크인 D(111), D(220), D(311) 및 텅스텐 피크들이 관찰되었다. 산소농도의 증가에 따라 다이아몬드의 피크강도는 증가하였으며, 산소농도 10%의 시료에서 가장 큰 피크강도를 보였고, 산소농도가 그 이상으로 증가하면 오히려 피크강도는 감소하였다. 텅스텐 피크들은 산소농도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 산소농도 10%까지는 산소의 에칭작용으로 인하여 비정질 탄소가 에칭 되어 다이아몬드의 피크강도는 증가하며, 산소농도가 그 이상으로 증가하면 비정질 탄소뿐 아니라 생성된 다이아몬드도 같이 에칭이 되어 피크강도는 감소하는 것으로 생각된다. 또한, 막이 기관에 균일하게 성장하지 못하여 입자들 사이로 기관이 노출되어 있으므로 산소

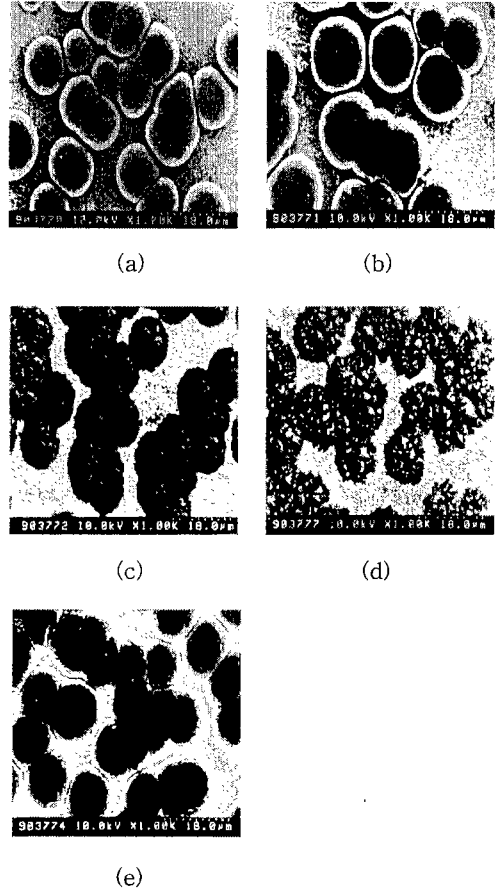


그림 1. 산소농도 변화에 대한 박막의 SEM 형상.
((a) 7%, (b) 9%, (c) 10%, (d) 11%, (e) 12%)
Fig. 1. SEM micrographs of thin film at various O_2/H_2 gas ratio.

가 기관의 재질인 텅스텐 카바이드에서 탄소를 제거하여 텅스텐 피크가 나타나는 것으로 생각된다.

그림 3에 위의 시료들에 대한 라만 분광분석 결과를 나타내었다. 어떤 시료에서도 첨예한 다이아몬드의 피크는 관찰되지 않았다. 이것은 산소의 에칭작용에도 불구하고 높은 메탄농도에서 다이아몬드를 제작하므로 입자의 표면에 어느 정도의 비정질 탄소 성분이 존재하기 때문으로 생각된다. 산소농도 7%의 시료에서는 피크가 거의 나타나지 않았으며, 산소농도가 증가할수록 다이아몬드의 피크는 증가하여서 11%의 시료에서 최대의 피크를 나타내고 12%의 시료에서는 감소한 피크가 나타났다. 또한, 모든 시료

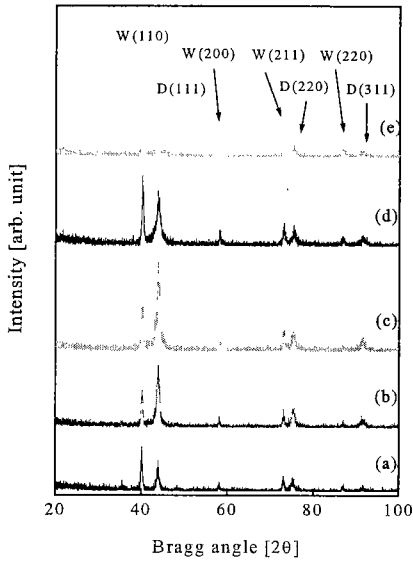


그림 2. 산소농도 변화에 대한 박막의 XRD 패턴.
 ((a) 7%, (b) 9%, (c) 10%, (d) 11%, (e) 12%)
 Fig. 2. XRD patterns of thin film at various O_2/H_2 gas ratio

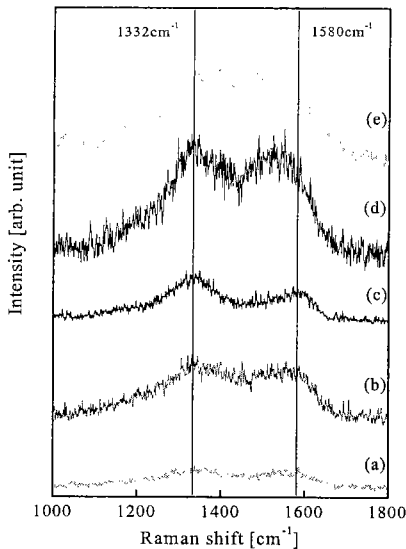


그림 3. 산소농도 변화에 대한 박막의 라만 스펙트럼.
 ((a) 7%, (b) 9%, (c) 10%, (d) 11%, (e) 12%)
 Fig. 3. Raman spectra of thin film at various O_2/H_2 gas ratio.

에서 $1332cm^{-1}$ 와 $1580cm^{-1}$ 부근에서 브로드한 피크가 나타난 것으로 미루어 박막 내에 비다이아몬드 성분이 함유되어 있는 것으로 생각된다.

3.2 부착력 특성

그림 4에 위의 시료들에 대한 록크웰 부착력 시험을 한 표면의 광학현미경 측정결과를 나타내었다. 980N의 압력으로 하중을 받은 시료들은 모두 50배로 관찰되었다. 부착력을 직접적으로 측정하기 위해서는 기판과 합성된 박막을 반대방향으로 당겨서 관찰을 해야하는데, 이런 실험의 수행은 실제적으로 매우 곤란하므로 간접적인 방법으로 실험을 행하였다. 간접적인 방법에 있어서는 스크래치 방법과 록

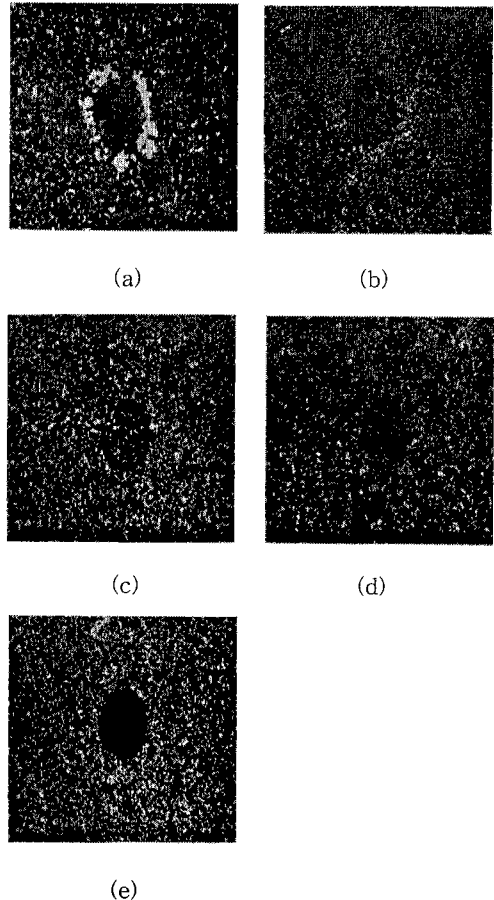


그림 4. 산소농도 변화에 대한 박막의 록크웰 분석(하중:980N).
 ((a) 7%, (b) 9%, (c) 10%,(d) 11%, (e) 12%)
 Fig. 4. Rockwell indentation marks of thin film at various O_2/H_2 gas ratio.

크웰 방법이 있는데, 스크래치 방법은 박막을 다이아몬드 팁으로 긁어서 부착력을 측정하는 방법이다.

이러한 스크래치 방법은 생성된 박막이 경도가 높은 다이아몬드일 경우에는 잘 긁히지가 않기 때문에 실험을 수행하기가 곤란하며, 생성된 박막도 매우 균일해야 하므로 본 실험에서는 간접적인 방법 중 록크웰 방법을 택하여 부착력을 측정하였다.

산소농도 7%에서 제작한 시료만이 하중을 받은 박막 주위의 입자들이 떨어져 나간 것이 관찰되었다. 이것은 기판과 다이아몬드 박막의 부착력이 나빠기 때문에 일어난 결과이다. 이 시료를 공구로서 이용할 때 이렇게 떨어져 나간 입자들은 피절삭물들에 대해 나쁜 영향을 끼치게 된다. 산소농도 7%를 제외한 다른 시료들은 모두 하중을 받은 부분만이 침하되었을 뿐 주위의 부분에서 입자들이 떨어

져나간 부분은 발견할 수 없었다. 이것은 기판과 박막의 부착력이 좋기 때문에 나타난 결과라고 생각된다.

그림 5에 그림 4의 시료들에 대해 하중을 받은 부분과 하중을 받지 않은 부분을 더욱 확대하여 관찰한 결과를 나타내었다. 광학 현미경으로 관찰한 결과 하중을 받은 부분은 침하되었기 때문에 하중을 받지 않은 부분과 서로 초점이 맞지 않은 것으로 나타났다. 산소농도 7%의 시료에서는 하중을 받은 부분과 받지 않은 부분의 사이에 입자들이 떨어져 나간 것이 명확히 관찰되었으며, 떨어져 나간 부분을 화살표로 표시하였다. 산소농도 7%이외의 시료에서

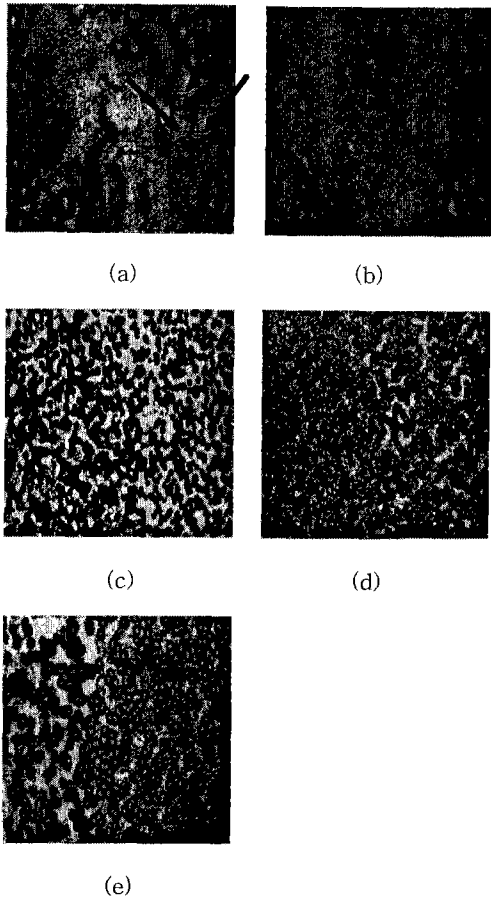


그림 5. 그림 4 시료의 확대 사진.
Fig. 5. Magnified photograph of specimen of Fig. 4.

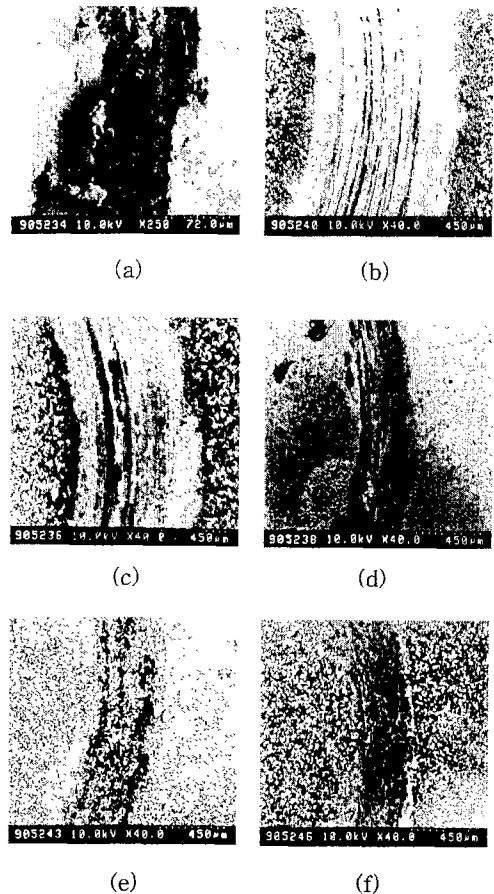


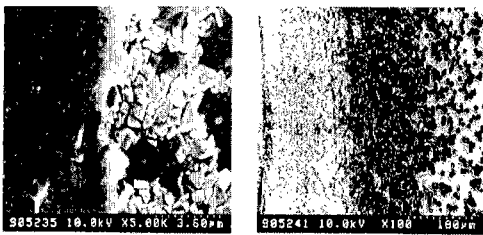
그림 6. 산소농도 변화에 대한 박막의 내마모 측정.
((a) 초경합금, (b) 7%, (c) 9%, (d) 10%, (e) 11%, (f) 12%)
Fig. 6. Wear scar of thin film at various O_2/H_2 gas ratio.

는 하중을 받은 부분과 받지 않은 부분의 사이에 입자들이 떨어져 나가지 않은 것이 명확히 관찰되었다. 이것은 하중을 받았음에도 불구하고 기판과 입자들과의 부착력이 좋기 때문에 입자들은 기판과 떨어지지 않았으며, 하중을 받은 부분만이 침하되었기 때문인 것으로 생각된다.

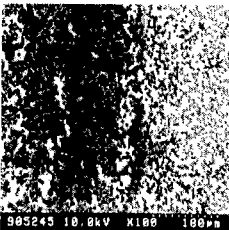
그림 6에 위의 시료들에 대한 내마모 특성을 측정 한 시편의 주사전자 현미경 측정결과를 나타내었다. 내마모 측정을 위해 반경 3mm의 SiC ball을 상대재로 사용하였으며 하중은 2N, 내마모 측정의 반경을 2mm, 분당 회전수를 181회 그리고 총회전수를 1000회로 고정하였다. 그림 6(a)는 다이아몬드 막을 증착하지 않은 초경합금(WC-Co) 기판의 내마모 측정결과이다. 내마모 특성의 평가는 일반적으로 시편의 마모된 깊이와 폭을 측정함으로써 마모에 대한 저항성을 평가할 수 있는데 기판으로 사용한 초경합금의 마모폭은 작았으나, 다이아몬드를 증착한 시료들은 기판에 비해 월등히 큰 마모폭을 나타내었다. 이것은 내마모 시험 시 다이아몬드 입자가 떨어져 나간 것에 의한 것이다. 즉, 내마모 시험 시 떨어져나간 다이아몬드 막의 파편들이 다시 막의 마모에 참여하여 생긴 결과라고 판단할 수 있다. 산소농도가 낮은

7%와 9%의 시료들은 더 높은 농도의 시료들에 비해 훨씬 큰 마모폭을 나타내었다. 이것은 기판과 다이아몬드 막과의 부착력이 좋지 않음으로서 생긴 결과로 떨어져 나간 막의 파편들이 SiC 볼과 다이아몬드 막을 마모시킴으로 인하여 접촉면적이 증가하기 때문에 마모된 폭이 넓어지는 것으로 사료된다. 산소농도 10% 이상의 시료들은 작은 마모폭을 나타내었다. 산소농도 10%의 시료는 막의 입자들이 거의 모두 떨어져 나간 것에 비해, 산소농도 11%와 12%의 시료는 입자들이 남아 있는 것으로 미루어 부착력이 우수한 것으로 생각된다.

그림 7에 그림 6의 시료들 중 기판, 산소농도 7%와 11% 시료들에 대해 마모 track과 마모되지 않은 다이아몬드 막의 경계면을 확대하여 관찰한 전자주사 현미경의 측정결과를 나타내었다. 초경합금은 결정 입자들이 일반적으로 정삼각형 배열로 이루어지는 것으로 알려져 있는데, 그림 7(a)에서 관찰할 수 있듯이 정삼각형의 초경합금 결정들이 마모 track 주위로 떨어져 나온 것을 관찰할 수 있다. 떨어져 나온 초경합금 입자들 또한 마모를 야기할 수 있지만, 다이아몬드에 비해 훨씬 작은 경도 값을 가지므로, 다이아몬드에 의한 마모보다는 미치는 영향이 월등히 작은 것으로 판단할 수 있다. 산소농도 7%의 시료에서는 마모 track에서 다이아몬드 입자들이 모두 떨어져 나왔으나, 산소농도 11%의 시료에서는 다이아몬드 입자의 분리를 관찰할 수 없었다. 따라서 산소농도 11%의 시료는 7% 시료의 시험결과와 비교해 볼 때, 매우 훌륭한 내마모 특성을 지니는 막으로 판단된다.



(a) (b)



(c)

그림 7. 그림 6 시료의 확대 사진.

((a) 초경합금, (b) 7%, (c) 11%)

Fig. 7. Magnified photograph of specimen of Fig. 6.

4. 결 론

RF PACVD법을 이용하여 방전전력 600W, 반응압력 20torr, 수소유량을 50sccm, 메탄농도 5%로 고정시키고, 수소에 대한 산소의 농도를 변화시키면서 합성한 박막들의 질과 부착력 특성을 살펴본 결과 5%라는 고농도의 메탄에서도 산소의 예칭작용으로 인하여 다이아몬드 박막을 합성할 수 있었으며, 합성된 박막과 기판과의 부착력 시험에서는 록크웰 시험결과 산소농도 7%의 시료만이 부착력이 낮아 합성된 다이아몬드 입자가 떨어져 나간 것이 관찰되었고, 내마모 시험에서는 산소농도 11%의 시료가 다이아몬드 입자의 분리를 관찰할 수 없는 가장 우수한 특성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 인하대학교 교수 연구진흥비 지원에 의하여 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] M. A. Prelas, G. Popovici, L. K. Bigelow, "Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films", Marcel Dekker Inc., New York, pp. 1135~1147, 1997.
- [2] P. Schwarzkopf, R. Kieffer, "Cemented Carbide", The Macmillan Company, New York, pp. 74~101, 1960.
- [3] D. P. Dowling, K. Donnelly, R. V. Flood, M. McConnell, G. Morgan, "Comparison between acid leaching and siliciding pre-treatments on the erosive wear performance of diamond coating on cemented carbides substrates", Thin Solid Films, Vol. 377-378, pp. 239~242, 2000.
- [4] Z. M. Zhang, H. S. Shen, F. H. Sun, X. C. He, Y. Z. Wan, "Fabrication and application of chemical vapor deposition diamond-coated drawing dies", Diamond and Related Materials, Vol. 10, pp. 33-38, 2001.
- [5] S. Amirhaghi, H. S. Reehal, R. J. K. Wood, D. W. Wheeler, "Diamond coating on tungsten carbide and their erosive wear properties", Surface and Coatings Technology, Vol. 135, pp.126-138, 2001.
- [6] 이상희, 이덕출, "RF 플라즈마 CVD법에 의한 다이아몬드 박막의 합성", 전기전자재료학회논문지, 11권 7호, pp. 552~556, 1998.